

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500463

(P2004-500463A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

680

B

B

D

テーマコード(参考)

3K007

4J032

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2001-562601 (P2001-562601)  
 (86) (22) 出願日 平成13年2月26日 (2001.2.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年8月26日 (2002.8.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2001/000809  
 (87) 国際公開番号 W02001/062822  
 (87) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)  
 (31) 優先権主張番号 0004544.3  
 (32) 優先日 平成12年2月25日 (2000.2.25)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/GB00/00911  
 (32) 優先日 平成12年3月13日 (2000.3.13)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (31) 優先権主張番号 60/200,209  
 (32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

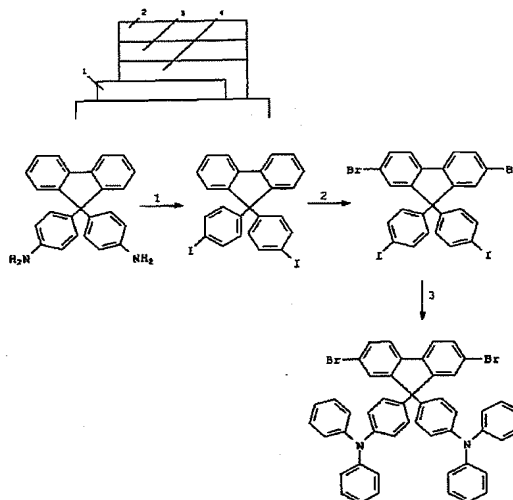
(71) 出願人 500097223  
 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ  
 ー リミテッド  
 イギリス国、ケンブリッジ シービー3  
 Oティーエックス マディングリー ロー  
 ド マディングリー ライズ グリーンウ  
 イッチ ハウス  
 (74) 代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦  
 (74) 代理人 100084618  
 弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100092196  
 弁理士 橋本 良郎  
 (74) 代理人 100095441  
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスポリマー、その調製方法、および使用方法

(57) 【要約】

負電荷キャリアを輸送するための、かつ第1のバンドギャップを有する共役した主鎖、および正電荷キャリアを輸送するための、かつ第2のバンドギャップを有する、主鎖から分岐した少なくとも1つのサイドユニットを含む有機ポリマーであって、この有機ポリマーの構造は、第1と第2のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている有機ポリマー。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

負電荷キャリアを輸送するための、かつ第 1 のバンドギャップを有する共役した主鎖、および

正電荷キャリアを輸送するための、かつ第 2 のバンドギャップを有する、主鎖から分枝した少なくとも 1 つのサイドユニット

を含む有機ポリマーであって、

前記有機ポリマーの構造は、第 1 と第 2 のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている有機ポリマー。

## 【請求項 2】

前記共役した主鎖が置換されたまたは非置換のフルオレンまたはフェニレンを含む請求項 1 記載の有機ポリマー。

## 【請求項 3】

前記共役した主鎖が炭素または窒素架橋基を含む請求項 2 記載の有機ポリマー。

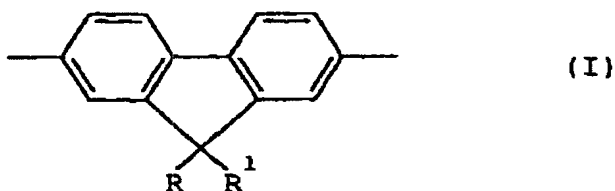
## 【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのサイドユニットが置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のポリマー。

## 【請求項 5】

下記一般式 I を含む繰返し単位を有する請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー：

## 【化 1】

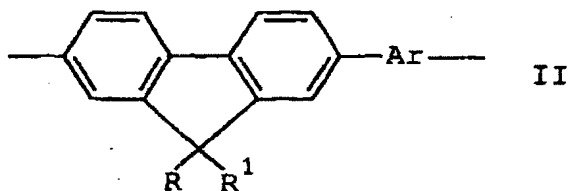


(ここで、R および R<sup>1</sup> のうち一方または両方は前記少なくとも 1 つのサイドユニットを含み、また R および R<sup>1</sup> は同じかまたは異なる)。

## 【請求項 6】

前記繰返し単位が下記一般式 II を含む請求項 5 記載の有機ポリマー：

## 【化 2】



(ここで、Ar は置換されたまたは非置換の芳香族または複素芳香族基である)。

## 【請求項 7】

Ar がジオクチルフルオレンを含む請求項 6 記載の有機ポリマー。

## 【請求項 8】

R および R<sup>1</sup> のうち一方または両方が置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む請求項 2 ないし 7 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

## 【請求項 9】

前記置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットは、下記一般式 III を含む

10

20

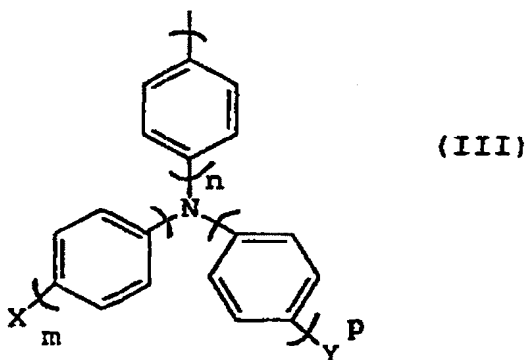
30

40

50

請求項 8 記載の有機ポリマー：

【化 3】



10

(ここで、XおよびYは置換基であり、同じかまたは異なり、また  $1 \leq n \leq 6$ 、 $1 \leq m \leq 6$ 、および  $1 \leq p \leq 6$  である)。

【請求項 10】

前記サイドユニットが前記主鎖に C1～C10 アルキル基を介して結合している請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

20

【請求項 11】

前記置換トリアリールアミンユニットが架橋基に直接結合している請求項 8 または 9 記載の有機ポリマー。

【請求項 12】

R および R' が同じである請求項 5 ないし 11 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

【請求項 13】

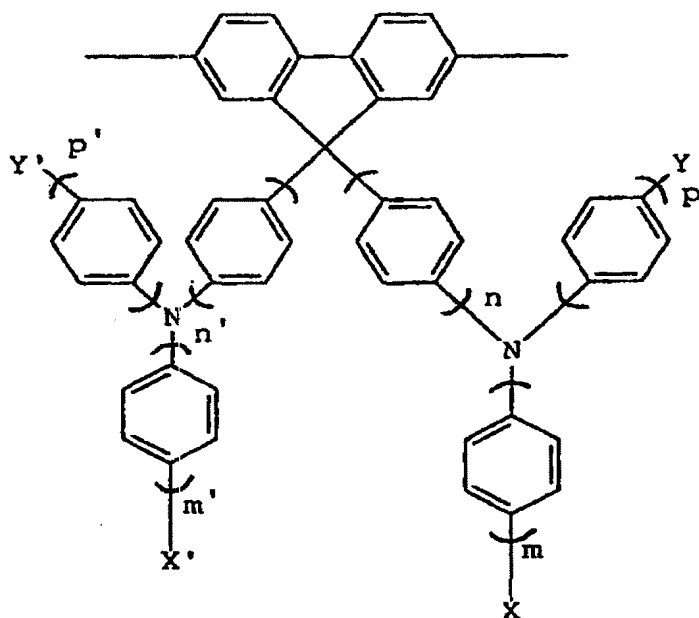
R および R' がいずれも置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む請求項 5 ないし 12 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

【請求項 14】

下記一般式 IV を含む繰返し単位を有する請求項 13 記載の有機ポリマー：

30

## 【化 4】



IV

10

20

(ここで、X、Y、n、mおよびpは、請求項9において規定されるとおりであり、X'およびY'は置換基であり、かつそれらは同じかまたは異なり、また、 $1 \leq n' \leq 6$ 、 $1 \leq m' \leq 6$ 、および $1 \leq p' \leq 6$ である)。

## 【請求項15】

1またはそれ以上のX、X'、YまたはY'は独立して、水素、アルキル基、ハライド基、シアノ基、トリフルオロメチル基、または置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットである請求項14記載の有機ポリマー。

## 【請求項16】

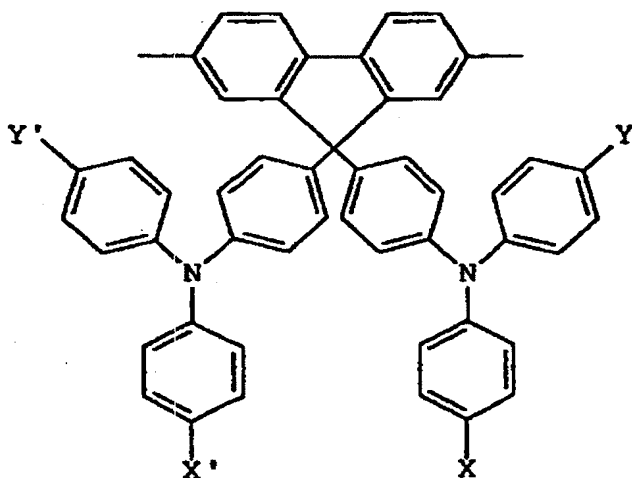
XおよびYが同じであり、かつそれぞれが水素またはアルキル基であり、またX'およびY'が同じであり、かつそれぞれが水素またはアルキル基である請求項13または14記載の有機ポリマー。

30

## 【請求項17】

下記一般式Vを含む繰返し単位を有する請求項14ないし16のいずれか1項記載の有機ポリマー：

## 【化 5】



(V)

10

(ここで、X、X'、YおよびY'は、請求項9ないし16のいずれか1項において規定されるとおりである)。

## 【請求項18】

20

ホモポリマーを含む請求項1ないし17のいずれか1項記載の有機ポリマー。

## 【請求項19】

光学デバイスにおいて使用するための請求項1ないし18のいずれか1項記載の有機ポリマー。

## 【請求項20】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む請求項19記載の有機ポリマー。

## 【請求項21】

光学またはエレクトロルミネセンスデバイスにおける請求項19または20において規定される有機ポリマーの使用方法。

30

## 【請求項22】

正電荷キャリアを注入するための第1の電荷キャリア注入層と、  
負電荷キャリアを注入するための第2の電荷キャリア注入層と、  
前記電荷キャリア注入層の間に設置され、かつ正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための有機成分、および請求項19または20において規定される有機ポリマーを含む発光層と  
を備える光学デバイス。

## 【請求項23】

前記有機ポリマーおよび前記有機成分が混和されている請求項22記載の光学デバイス。

## 【請求項24】

40

前記発光層が有機成分層と1またはそれ以上の有機ポリマー層とを備える請求項22記載の光学デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機ポリマー、および光学デバイスなどにおけるその使用方法、およびそのようなポリマーの調製方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

発光に有機材料を利用する有機エレクトロルミネセンスデバイスが知られている。例えば

50

、WO 90 / 13148においては、電極間に設置された、少なくとも1つの共役ポリマーを含むポリマーフィルムを含む半導体層を備えるデバイスが記載されている。この場合のポリマーフィルムはポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）フィルムを含み、これは電子と正孔とがそこに注入された時に発光する。正孔および電子を発光層へ輸送できる他のポリマー層を、そのようなデバイスに組み込んでも良い。

#### 【0003】

有機半導体にとって重要な性質は、電子エネルギーレベルのうち真空レベルに関して測定される結合エネルギー、特に「最高被占軌道」（HOMO）レベルと「最低空軌道」（LUMO）レベルである。これらは、光電子放出測定、および特に酸化および還元のための電気化学ポテンシャルの測定により見積もることができる。このようなエネルギーは、界面付近の局所環境や、値が決定される曲線上の点（ピーク）のような多くの要因により影響されることは、当該技術においてよく理解されている。従って、そのような値の使用は、定量的よりもむしろ標式的（indicative）である。

10

#### 【0004】

図1は、発光するための一般的なデバイスの断面を示す。図2は、デバイス全体のエネルギーレベルを示す。アノード1は、透明なインジウムスズ酸化物（ITO）の層であり、仕事関数は4.8エレクトロンボルトである。カソード2は、LiAl層であり、仕事関数は2.4エレクトロンボルトである。これらの電極の間はPPVの発光層3であり、約2.7エレクトロンボルトのLUMOエネルギーレベル5と、約5.2エレクトロンボルトのHOMOエネルギーレベル6を有する。デバイスに注入された正孔および電子は、PPV層において再結合され、発光する。このデバイスの重要な特徴は、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）の正孔輸送層4である。このポリマーは、欧州特許第0686662号において開示されている。これは、約4.8エレクトロンボルトの中間のエネルギーレベルを提供し、ITOから注入される正孔がPPVにおけるHOMOレベルに達するのを補助する。

20

#### 【0005】

エネルギーレベル、仕事関数などとして示される値は、通常、絶対的であるよりもむしろ例証的であることは、ここに言及されるべきである。例えば、ITOの仕事関数は、広く変動し得る。本出願人らはケルビンプローブ測定を行い、4.8エレクトロンボルトが適切な値であることが示唆された。しかしながら、実際の値は、ITO堆積の方法および過程に依存し得ることは良く知られている。

30

#### 【0006】

既知のデバイス構造体は、カソード2と発光層3との間に設置された電子輸送層を有していても良い。これは中間のエネルギーレベルを提供し、カソードから注入される電子が、発光層を構成する材料のLUMOレベルに達するのを補助する。電子輸送層は、カソードのLUMOエネルギーレベルと発光層のLUMOエネルギーレベルの間のLUMOエネルギーレベルを有することが好適である。

#### 【0007】

多層デバイスに関する不都合な点は、層を溶液から堆積させる場合には、次の層を堆積させる時に前の層が破壊されることを防ぐことが困難であり、また空隙または増加する層間の境界の間に捕捉される材料に伴って問題が生じ得る。

40

#### 【0008】

Appl. Phys. Lett. 51, 913-915 (1987)は、有機薄膜エレクトロルミネセンスに関するものである。この文献において開示されているデバイスは、芳香族ジアミンの正孔輸送層と、8-ヒドロキシキノレンアルミニウムの発光層とからなる。ITOが正孔注入電極として使用され、マグネシウム-銀合金が電子注入電極として使用されている。

#### 【0009】

Nature, 397, 121-128 (1999)において開示されているように、TPDは正孔輸送層として使用される。しかしながらこの分子材料は、デバイスにおいて

50

小分子層を使用することに関連する不都合がある。同様に、この文献はPBDは電子輸送層として知られていることを開示している。さらにこれは、エレクトロルミネセンスデバイスにおいて小分子層を使用することに関連する、ポリマー層と比較して不都合なデバイス特性を有する。

#### 【0010】

一般に発光デバイスにおけるポリマーの使用、および特に電荷輸送材料としての使用は、非常に魅力的である。ポリマーは、優れたデバイス特性を示す。これらのデバイス特性は、良好な効率、加工性、およびデバイス寿命を含む。

#### 【0011】

ポリ(アリールアミン)は、発光ダイオードにおける有用な電荷輸送層として、米国特許第5,728,801号において開示されている。この文献はさらに、トリアリルアミンは対応するラジカルカチオンに容易に酸化されるので、電荷輸送材料、特に正電荷輸送材料として使用されることを開示している。これらのポリマーをフィルム状で使用するものの可能性の有用性が、この文献中で考察されている。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述した観点において、発光デバイスの構造を単純化し、従って製造プロセスを単純化し、生産コストを減少させる必要性が未だ残されている。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、正電荷キャリアを注入するための第1の電荷キャリア注入層と、負電荷キャリアを注入するための第2の電荷キャリア注入層と、電荷キャリア層と注入層との間に設置され、かつ正電荷キャリアを第1の電荷キャリア注入層から受容するための第1の成分と、負電荷キャリアを第2の電荷キャリア注入層から受容するための第2の成分と、第1および第2の成分から電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための第3の有機発光成分との混合物を含む発光層とを備えるエレクトロルミネセンスデバイスを提供する。

#### 【0014】

この発光層の2またはそれ以上の成分は、単一分子の機能的な化学ユニットまたは部分として提供され得る。この層のいかなるさらなる成分も、物理的に前記単一分子と混合され得る1またはそれ以上のさらなる分子によって提供され得る。単一分子が2以上の成分を提供する場合、これらの成分はコポリマー(例えば、主鎖、側鎖、ブロック、またはランダムな形態において)として結合され得る。1またはそれ以上のこの成分は、他の1またはそれ以上の成分のポリマー鎖の分岐基として提供され得る。

#### 【0015】

本発明の第1の態様によれば、負電荷キャリアを輸送するための、かつ第1のバンドギャップを有する共役した主鎖;および正電荷キャリアを輸送するための、かつ第2のバンドギャップを有する、主鎖から分岐した少なくとも1つのサイドユニット(side unit)を含む有機ポリマー(ここで、この有機ポリマーの構造は、第1と第2のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている)が提供される。

#### 【0016】

本発明により提供される有機ポリマーは、発光デバイスにおいて必要とされる層とポリマー成分の総数を減少させることにより、従来技術の問題を解決する。2つの別々のポリマー(1つは負電荷輸送材料として作用し、2つ目は正電荷輸送材料として作用する)を必要とする代わりに、本発明のポリマーは両方として作用する能力を有する。これは、発光デバイスにおいて必要とされる層の数を減少させる。異なる機能を有する複数の異なる層の成分がブレンドされる場合、これはブレンドにおいて必要とされる成分の数を減少させる。

#### 【0017】

本発明の好ましい一態様において、共役した主鎖は、置換されたまたは非置換のフルオレ

10

20

30

40

50

ンまたはフェニレン基を含む。

【0018】

本発明のさらなる態様において、共役した主鎖は、炭素または窒素架橋基を含む。共役した主鎖が置換されたまたは非置換のフルオレン基を含む場合、好ましくはサイドユニットは共役した主鎖に、フルオレン基のC9である炭素架橋基を介して結合している。

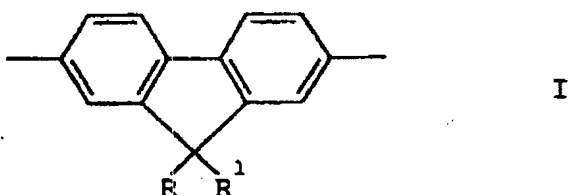
【0019】

本発明による好ましいサイドユニットは、置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基を含むサイドユニットである。上述したように、トリアリールアミンの低い酸化ポテンシャルは、それを正電荷輸送材料として特に好適にする。

【0020】

本発明の好ましい態様において、有機ポリマーは下記一般式Iを含む繰返し単位を有する：

【化6】

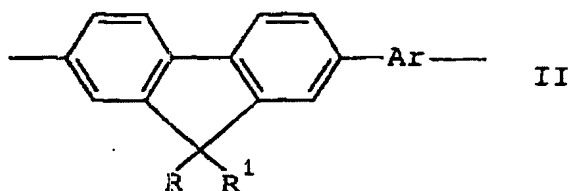


(ここで、RおよびR'のうち一方または両方は少なくとも1つのサイドユニットを含み、またRおよびR'は同じかまたは異なる)。

【0021】

本発明の一実施形態において、繰返し単位は下記一般式IIを含む：

【化7】



(ここで、Arは置換されたまたは非置換の芳香族または複素芳香族基である)。好ましくは、Arは置換されたまたは非置換のフルオレン基を含む。より好ましくは、Arはジオクチルフルオレンを含む。

【0022】

Arを選択できることは、特にエレクトロルミネセントデバイスの設計において重要な特徴である。Arの構造は選択でき、共役した主鎖のLUMOレベルを調節し、カソードから発光材料への電子注入を補助することによって、デバイスの効率を向上させる。

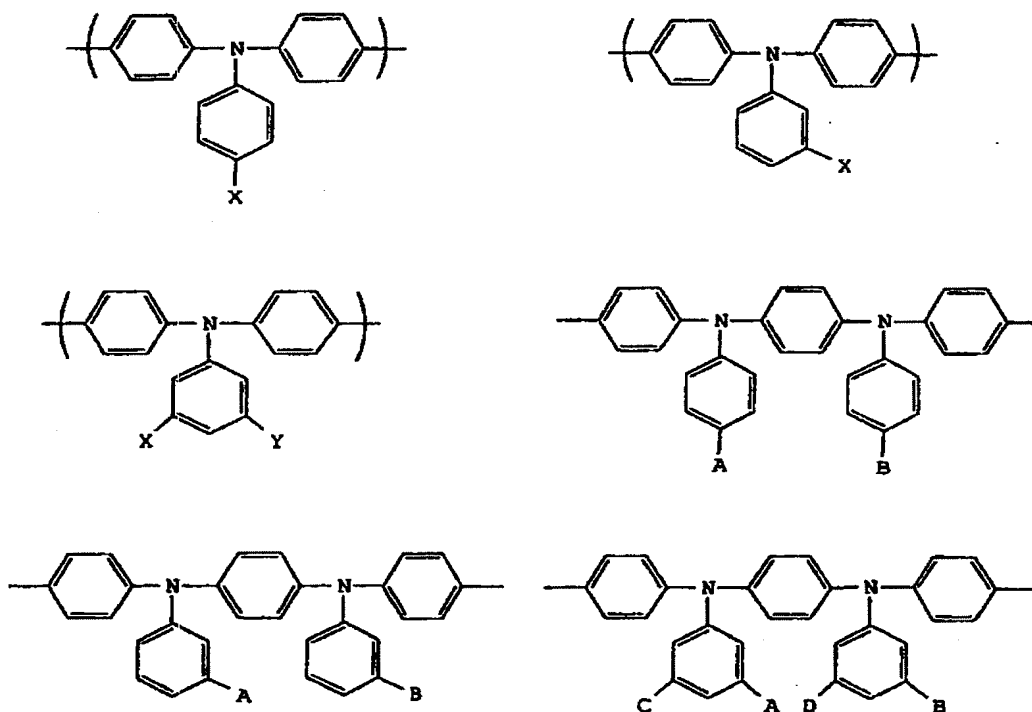
【0023】

好適なAr基は、国際特許第WO00/55927号において開示されている繰返し単位を含むことができる。具体的には、好ましいAr基は、下記式の中から選択される繰返し単位を含むことができる。

【0024】

【化8】





10

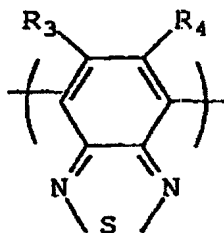
20

XおよびYは同じかまたは異なってよく、かつこれらは置換基である。VおよびVI、A、B、CおよびDは同じかまたは異なってよく、かつこれらは置換基である。1またはそれ以上のX、Y、A、B、CおよびDは、アルキル、アリール、過フルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールおよびアリールアルキル基よりなる群の中から独立して選択されることが好ましい。1またはそれ以上のX、Y、A、B、CおよびDは、水素であっても良い。1またはそれ以上のX、Y、A、B、CおよびDは独立して、非置換イソブチル基、n-アルキル、n-アルコキシまたはトリフルオロメチル基であることが好ましい。これは、それらはHOMOレベルを選択するのを補助し、および/またはこのポリマーの溶解性を向上させるのに好適であるためである。

30

【0025】

【化9】



40

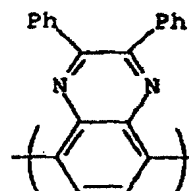
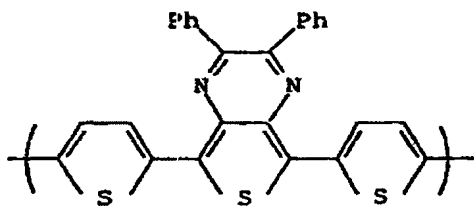
(ここで、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同じであるかまたは異なり、かつこれらはそれぞれ独立して置換基である)。好ましくは、R<sub>3</sub>またはR<sub>4</sub>は、水素、アルキル、アリール、過フルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルから選択されることができる。これらの基は、上記においてX、

50

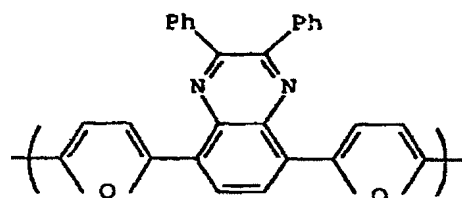
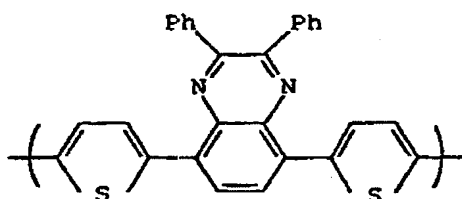
A、B、CおよびDに関して考察したのと同じ理由のために好ましい。好ましくは、実用上の理由のために、 $R_3$  および  $R_4$  は同じである。より好ましくは、それらは同じであり、かつそれぞれフェニル基である。

【0026】

【化10】



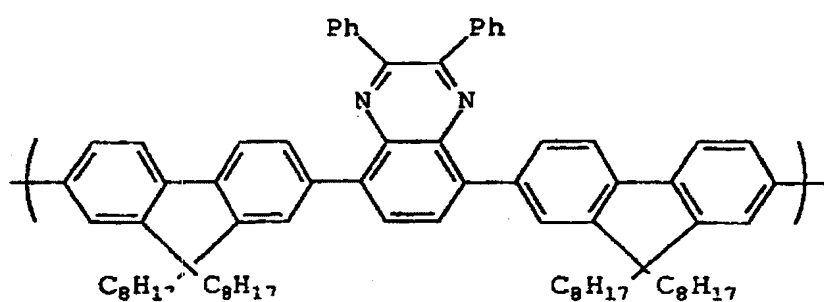
10



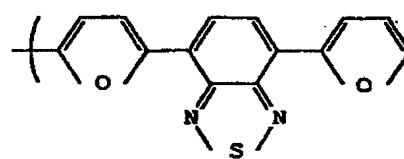
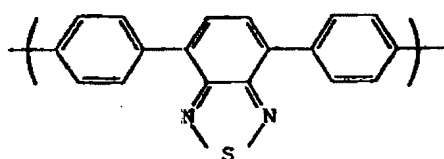
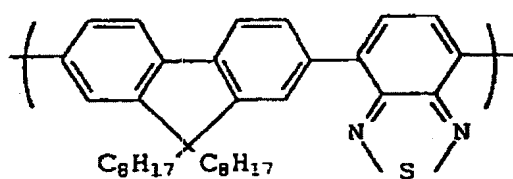
20

【0027】

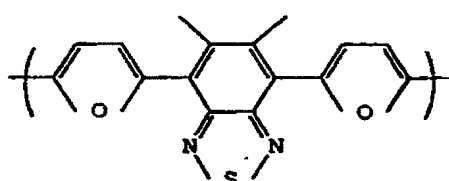
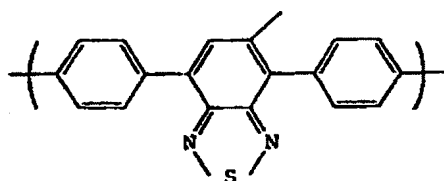
【化11】



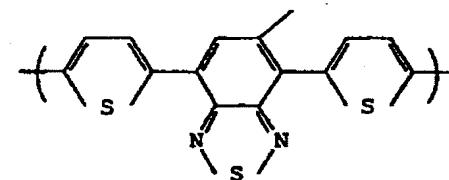
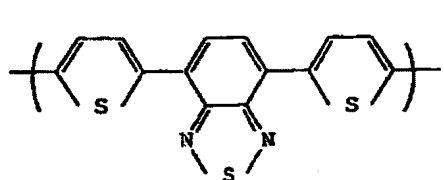
10



20



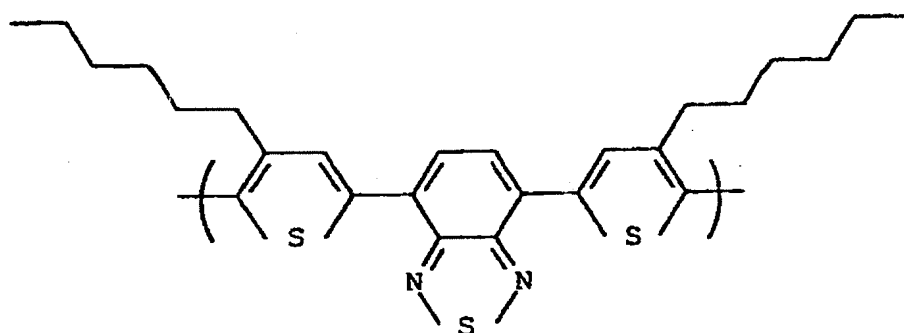
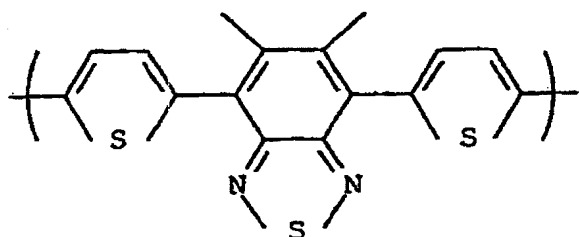
30



40

【 0 0 2 8 】

【 化 1 2 】



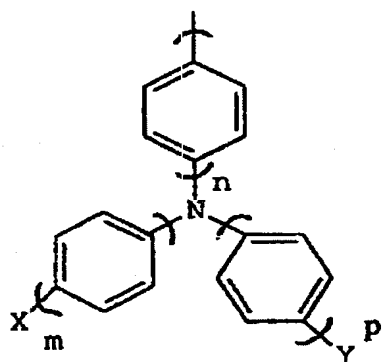
## 【0029】

本発明の好ましい態様において、RおよびR'の一方または両方は、置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む。

## 【0030】

好ましくは、置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットは、下記一般式 I Iを含む：

## 【化13】



III

(ここで、XおよびYは、実質的にポリマー全体の機能に影響しない置換基であり、同じかまたは異なる)。本出願人らは、n、m、およびpの好ましい範囲は、 $1 \leq n \leq 6$ 、 $1 \leq m \leq 6$ 、および $1 \leq p \leq 6$ であることを見出した。

## 【0031】

本発明によるポリマー内のサイドユニットは任意に、スペーサー基を介して主鎖に結合している。特に、スペーサー基はC1～C10アルキル基であり得る。

## 【0032】

代わりに、サイドユニットは共役した主鎖に、スペーサー基無しで直接結合しても良い。サイドユニットが置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む場合、トリアリールアミンユニットは共役した主鎖に直接結合することが好ましい。共役した主鎖が炭素または窒素架橋基を含む場合、トリアリールアミンユニットは架橋基に直接結合す

【 0 0 3 3 】

【化 1 4】

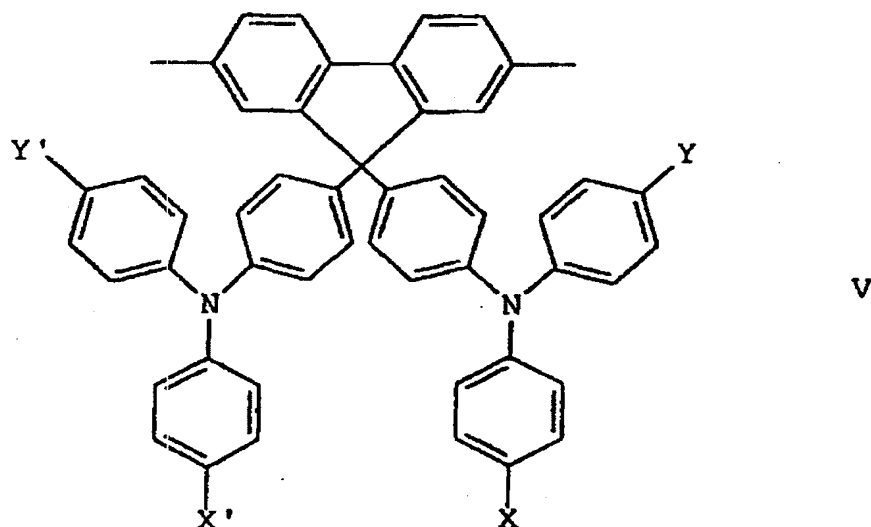


【 0 0 3 4 】

【 0 0 3 5 】

【 0 0 3 6 】

【化 1 5】



V

10

の繰返し単位を有する。

【0037】

上記式 I I I、I V および V において示される置換基 X、X'、Y および Y' 基の位置は、好ましい位置のみである。置換基は、その置換基がポリマー（すなわち、負電荷キャリアを輸送するための共役した主鎖と、正電荷キャリアを輸送するための、主鎖から分岐した少なくとも1つのサイドユニットとを含むポリマー）全体の機能に実質的に影響しないいかなる好適な位置にも設けられ得ることは理解されるべきである。

20

【0038】

概して、本発明によるポリマーは、分枝および直鎖のポリマー、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、およびより高次数のポリマーを含む。本発明によるホモポリマーは、その発光デバイスにおける使用に関して特に重要であると考えられる。この点において、ホモポリマー（すなわち、1種類のモノマーの重合による調製される）は、1以上の異なる繰返し単位を有すると規定されることができる。

30

【0039】

本発明によるポリマーがコポリマーまたはより高い次数のポリマーである場合、好適なコモノマーは、式 I I に関して上記で言及した A r を含むものを含有する。

【0040】

好ましくは、本発明によるポリマーの重合度は少なくとも3である。

【0041】

本発明の第1の態様において、本発明によるポリマーを含むフィルムまたはコーティングも提供される。

【0042】

本発明によるポリマーは、デバイス内で正電荷および負電荷を受容し、結合させて光を生じさせるために用いることができると考えられる。

40

【0043】

本発明の第2の態様において、発光デバイス、特にエレクトロルミネセンスデバイスのような光学デバイスにおける、本発明による有機ポリマーの使用方法が提供される。他のデバイスは、ホトルミネセンスデバイス、光電変換デバイス、および導波路を含む。他の使用法は、色素組成物、繊維、またはセンサーにおけるポリマーの使用法を含む。一般にこの有機ポリマーは、電荷輸送層においてまたはブレンドされた発光層の一部として、電荷輸送材料として作用できるように設置される。

【0044】

本発明による第3の態様において、正電荷キャリアを注入するための第1の電荷キャリア

50

注入層と、負電荷キャリアを注入するための第2の電荷キャリア注入層と、電荷キャリア注入層の間に設置され、かつ正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための有機成分および本発明による有機ポリマーを含む発光層とを含む光学デバイスがさらに提供される。

#### 【0045】

有機成分および有機ポリマーは、混合物中で共に混和されても良い。この混合物は、均一であるか、または相分離していても良い。

#### 【0046】

従って、本発明は、少なくとも1つの本発明によるポリマーを含むブレンドまたは混合物を含む組成物も提供する。好ましくは、ブレンドは少なくとも2または3つの異なるポリマーを含む。

10

#### 【0047】

代わりに、発光層は有機成分の層と、1またはそれ以上の本発明による有機ポリマーの層とを備えても良い。

#### 【0048】

さらに、上述した一般的なデバイス構造体に正孔輸送層を添加することができ、アノードと発光層との間に一連の中間のエネルギー段階を提供する。正孔輸送層は、アノードのHOMOエネルギーレベルと本発明の有機ポリマーのHOMOエネルギーレベル間のHOMOエネルギーレベルを有することが好適である。

#### 【0049】

当業者は、本発明による繰返し単位モノマーの作り方を知っているであろう。

20

#### 【0050】

本発明の第4の態様によれば、ポリマー、特に本発明によるポリマーの調製のための重合反応において使用するための、下記一般式VI

#### 【化16】

E—繰返し単位—E'

VI

を有する化合物が提供される。光学デバイスにおいて正孔および電子を輸送するためのポリマーの調製のための、上記化合物の使用方法も提供される。この化合物内の繰返し単位は、上記に規定されるとおりである。EおよびE'は同じかまたは異なり、かつそれらは鎖延長を起こすことができる反応性基である。一般に、EおよびE'は同じかまたは異なり、かつそれらは、反応性ハライド官能基および反応性ホウ素誘導体基 (reactive boron derivative group) よりなる群の中から選択される。好ましくは、反応性ハライド官能基は、F、Cl、BrおよびIよりなる群の中から選択され、またホウ素誘導体基はボロン酸 (boronic acid) 基、ボロン酸エステル (boronic ester) 基およびボラン基よりなる群の中から選択される。

30

#### 【0051】

本発明によるポリマーを製造するために使用できる多数の異なる重合方法が知られている。

40

#### 【0052】

好ましい調製方法は、国際特許第WO00/53656号において開示されており、その内容は参照としてここに組み込まれる。これは、共役したポリマーを調製するための方法を記載しており、(a) ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基から選択される少なくとも2つの反応性ホウ素誘導体基を有する芳香族モノマーと、少なくとも2つの反応性ハライド官能基を有する芳香族モノマーとの反応混合物；または (b) 1つの反応性ハライド官能基と、ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基の中から選択される1つの反応性ホウ素誘導体基とを有する芳香族モノマーとの反応混合物中での重合を含む。ここで、この反応混合物は、触媒量の触媒 (例えばパラジウム) と、反応性ホウ素誘導体基を—BX<sub>3</sub>アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含む。

50

## 【0053】

この方法により生成される本発明によるポリマーは、特に好都合である。これは、反応時間が短く、かつ残留する触媒（例えばパラジウム）のレベルが低いからである。

## 【0054】

他の重合方法は、米国特許第5,777,070号において開示されている。一般に、この方法は「鈴木重合 (Suzuki Polymerisation)」として知られている。この方法は、ボロン酸、C1～C6ボロン酸エステル、C1～C6ボランおよびそれらの組み合わせより選択される2つの反応性基を有するモノマーを、芳香族ジハライド官能モノマー、または1つの反応性ボロン酸、ボロン酸、ボラン酸 (boronic acid) エステルまたはボーリング (boring) 基と、1つの反応性ハライド官能基とを有するモノマーと、互いに接触させることを含む。

10

## 【0055】

さらなる重合方法は、「Macromolecules」, 31, 1099-1103 (1998) から知られている。この重合反応は、二臭化物モノマーのニッケル媒介カップリングを含む。この方法は一般に、「山本重合 (Yamamoto Polymerisation)」として知られている。

## 【0056】

添付の図面を参照して、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0057】

本発明によるポリマーを作るために好適な1つの特定のモノマーは、図3または図4に示される反応機構により合成することができる。図3において、工程1はザンドマイヤー反応、工程2はブロム化反応、また工程3は変形したウルマン反応である。結果として生じるモノマー生成物は、純度約85%であり、良好なNMRスペクトルを示す。図4において、工程1はアニリンとの反応、また工程2はヨードベンゼンとの反応と、それに続くヨウ化物と臭化物とを区別する変形したウルマン反応である。

20

## 【0058】

## 【実施例】

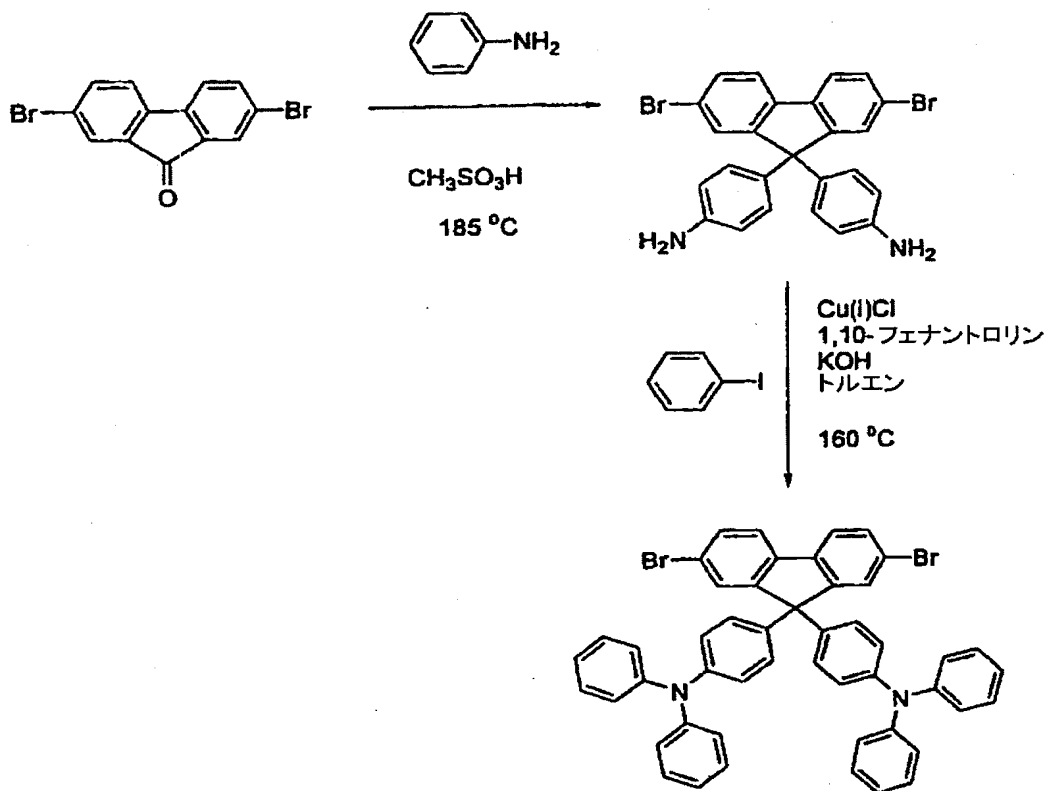
## 実施例1

d i B r P D A F (フェニル化ジアニリンフルオレンジブロマイド) の調製

## 【化17】

30





10

20

## 【0059】

メタンスルホン酸 (3.2 mL, 49.3 mmol) をアニリン (15 mL, 164.6 mmol) に滴下した。固形混合物を  $180^\circ\text{C}$  で1時間加熱し、次に室温で一晩冷却した。  $180^\circ\text{C}$  で30分間再び加熱し、次に2,7-ジブロモフルオレノン (5.00 g, 14.79 mmol) を分けて添加した。温度を  $185^\circ\text{C}$  に上げ、さらに22時間加熱し続けた。

30

## 【0060】

紫色の固体をトルエンおよび10%水酸化ナトリウムで pH 14 になるまで処理した。水相を除去し、トルエン層を飽和塩化ナトリウムで洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  上で乾燥させ、ろ過し、蒸発させた。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.53 (2H, d,  $J$  8.0), 7.45 (2H, d,  $J$  1.2), 7.43 (2H, dd,  $J$  1.6, 8.0), 6.92 (4H, d AB,  $J$  8.4), 6.54 (4H, d AB,  $J$  8.4), 3.60 (4H,  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 154.3, 145.5, 138.1, 134.6, 130.7, 129.5, 129.1, 121.9, 121.6, 115.2, 64.6.

GC-MS ( $m/z$ , 相対強度%) 506 ( $\text{M}^+$ , 100).

40

フラスコに、1,10-フェナントロリン (0.1983 g, 1.10 mmol)、塩化銅 (I) (0.1091 g, 1.10 mmol)、トルエン 40 mL、ジブロモジアニリフルオレン (5.559 g, 10.98 mmol)、ヨードベンゼン (14.8 mL, 132.7 mmol)、微粉碎した水酸化カリウム (3.090 g, 55.07 mmol)、およびさらに 40 mL のトルエンを仕込んだ。この混合物を  $160^\circ\text{C}$  で26時間加熱した。室温に冷却した後、さらに 0.200 g の1,10-フェナントロリンおよび 0.110 g の塩化銅 (I) を添加し、 $160^\circ\text{C}$  で5時間再び加熱した。反応混合物を室温に冷却し、セライトを通してろ過し、溶媒を除去した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.55 (2H, d,  $J$  8.0), 7.52 (2H, t,  $J$  1.6), 7.45 (2H, dd,  $J$  2.0, 8.0), 7.21 (8H, t,  $J$  8.

50

0), 7.06 (8H, d, J 7.6), 6.98 (4H, t, J 7.2), 6.98 (4H, d AB, J 9.2), 6.90 (4H, d AB, J 9.2);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) 153.7, 147.7, 147.0, 138.2, 137.9, 131.0, 129.6, 129.4, 128.9, 124.9, 123.3, 123.0, 122.0, 121.7, 64.9.

【図面の簡単な説明】

【図 1】

発光するための一般的なデバイスの断面を示す図。

【図 2】

図 1 のデバイス全体のエネルギーレベルを示す図。

10

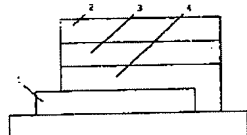
【図 3】

本発明によるポリマーを作るために好適なモノマーを作るための、好適な反応機構を示す図。

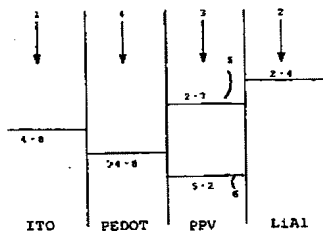
【図 4】

本発明によるポリマーを作るために好適なモノマーを作るための、好適な反応機構を示す図。

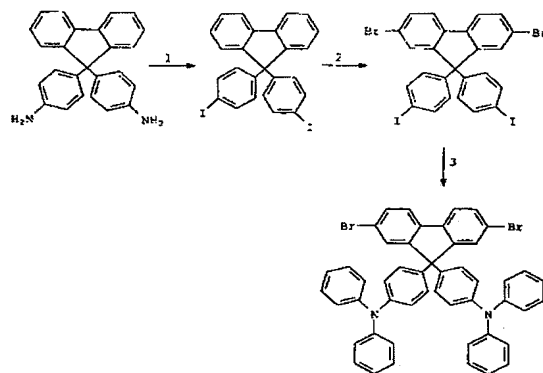
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 図 4 】

